

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-046241

(43)Date of publication of application : 06.03.1986 May. 6, 1986

(51)Int.Cl.

B01J 20/26  
C08F 8/00

(21)Application number : 59-168449

(71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 11.08.1984

(72)Inventor : MASUDA FUSAYOSHI  
TANAKA KENJI  
TATE SATOSHI  
SODEYAMA ETSUTOSHI

## (54) WATER-ABSORBING RESIN, ITS MANUFACTURE, AND WATER-ABSORBING AND WATER-RETAINING AGENT

## (57)Abstract:

PURPOSE: To improve the stability to the water-absorbing velocity and temp. by heating water-soluble and hydrophilic polymer particles obtained from a hydrophilic and/or a water-soluble monomer with water contg. a cross-linking agent.

CONSTITUTION: A cross-linking agent consisting of the salt of a polyvalent metal, a haloepoxyalkane compd., and the compd. of aldehydes is prepared. Water-insoluble and hydrophilic polymer particles obtained from a hydrophilic and/or a water-soluble monomer are heated with water contg. said cross-linking agent, and reformed to form a three-dimensional structure. Consequently, uniform permeation of water is accelerated, a high water-absorbing velocity is obtained, the blocking between resin particles is not generated even when the resin is left standing under high humidity and the resin is stabilized.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**Japanese Unexamined Patent Publication No.  
46241/1986 (Tokukaisho 61-46241)**

**A. Relevance of the Above-identified Document**

The following is a partial English translation of exemplary portions of non-English language information that may be relevant to the issue of patentability of the claims of the present application.

**B. Translation of the Relevant Passages of the Document**  
**CLAIMS**

1. A reformed water-insoluble water absorbent resin composition, obtained by treating, with water, water-insoluble hydrophilic polymer particles made of hydrophilic and/or water-soluble monomer.

2. The reformed water-insoluble water absorbent resin composition as set forth in claim 1, wherein the water includes a cross-linking agent which allows formation of a three-dimensional structure by reacting with the hydrophilic polymer particles.

3. The reformed water-insoluble water absorbent resin composition as set forth in claim 1 or 2, wherein the cross-linking agent is a compound selected from a group made up of polyvalent metal salt, haloepoxy alkane, polyepoxy compound, and aldehydes.

4. The reformed water-insoluble water absorbent resin composition as set forth in claim 3, wherein the

polyvalent metal salt is polyvalent metal halogen compound, hydrosulfate, or nitrate, selected from Mg, Ca, Ba, Zn, Al, and Fe.

⑨ 日本国特許庁 (J P) ⑩ 特許出願公開  
⑪ 公開特許公報 (A) 昭61-46241

⑫ Int. Cl.<sup>4</sup>

B 01 J 28/26  
C 08 F 8/00

識別記号

庁内整理番号

7106-4G  
7167-4J

⑬ 公開 昭和61年(1986)3月6日

May. 6, 1986

審査請求 未請求 発明の数 3 (全5頁)

⑭ 発明の名称 吸水性樹脂, その製法および吸水, 保水剤

⑮ 特 願 昭59-168449

⑯ 出 願 昭59(1984)8月11日

⑰ 発 明 者	増 田	房 義	京都市右京区鳴滝音戸山町11-22
⑰ 発 明 者	田 中	健 治	大津市瀬田橋本町121の7
⑰ 発 明 者	館	智	京都市左京区上高野大塚町6
⑰ 発 明 者	袖 山	悦 利	宇治市五ヶ庄22-13
⑰ 出 願 人	三洋化成工業株式会社		京都市東山区一橋野本町11番地の1

明 細 書

1. 発明の名称

吸水性樹脂, その製法および吸水, 保水剤

2. 特許請求の範囲

1. 親水性および/または水溶性単量体からの水不溶性, 親水性重合体粒子が水で加熱処理されてなる改質された水不溶性吸水性樹脂。
2. 水が, 該重合体成分と反応して三次元構造を形成させ得る架橋剤を含んでいる特許請求の範囲第1項記載の樹脂。
3. 架橋剤が多価金属の塩, ハロエポキシアルカン, ポリエポキシ化合物およびアルデヒド類からなる群より選ばれる化合物である特許請求の範囲第1項または第2項記載の樹脂。
4. 多価金属塩がMg, Ca, Ba, Zn, AlおよびFeからなる群より選ばれる多価金属のハロゲン化物, 硫酸塩または硝酸塩である特許請求の範囲第3項記載の樹脂。
5. 水不溶性, 親水性重合体が(親水性および/または水溶性単量体)および/または(加

水分解により親水性および/または水溶性単量体となる単量体)(A)と多糖類(B)との重合体; (A)と架橋剤(C)との重合体; または(A)と(B)と(C)とを必須成分として重合させ必要により加水分解を行うことにより得られる重合体である特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれか一項に記載の樹脂。

6. 水不溶性, 親水性重合体がデンプン-アクリロニトリルグラフト共重合体の加水分解物, セルロース-アクリル酸グラフト共重合体およびその塩, ジビニル化合物で架橋されたポリアクリルアミドおよびその部分加水分解物, 架橋ポリアル, ビニルエステル-不飽和カルボン酸共重合体ケン化物, 架橋ポリエチレンオキシド, 架橋されたデンプン-アクリルアミドグラフト共重合体ならびに架橋されたデンプン-アクリル酸グラフト共重合体およびその塩からなる群より選ばれる重合体である特許請求の範囲第1項ないし第5項のいずれか一項に記載の樹脂。

7. 親水性および／または水溶性単量体からの水不溶性、親水性架橋重合体粒子に対し0.1ないし100重量部の水を該粒子表面に与えた後または同時に、加熱処理することを特徴とする改質された水不溶性吸水性樹脂の製造法。
8. 重合体粒子が60ml/g以上の吸水力を有する高吸水性樹脂の粒子である特許請求の範囲第7項記載の製造法。
9. 水が、該重合体成分と反応して三次元構造を形成させ得る架橋剤を含んでいる特許請求の範囲第7項または第8項記載の製造法。
10. 加熱処理を50～180℃で行う特許請求の範囲第7項ないし第9項のいずれか一項に記載の製造法。
11. 親水性および／または水溶性単量体からの水不溶性、親水性重合体粒子が水で処理されてなる水不溶性吸水性樹脂を含有してなる吸水保水剤。
12. 吸水保水剤が吸収性物品用吸水保水剤である特許請求の範囲第11項記載の吸水保水剤。

しかしながら、これら材料は吸水能力を有するものの高い吸水速度を必要とする生理用品、紙おむつなどに使用するには十分満足すべきものではなかった。

すなわち吸水能力を高めれば高めるほど、水との親和力が強まるため、これらの材料が水と接触した場合接触部分だけでゲル化を生じ水の均一な浸透がさまたげられ速やかな吸水速度が得られないという問題があった。

この欠点を改良するため、これら吸水材料を微粉化して表面積を増大させ、水との接触面をふやすことで吸水速度を高める方法がとられてきた。この場合、吸水性材料の表面積がふえることから幾分吸水速度は速くなるが、粒子表面において水の接触部に皮膜を生じ均一な水の浸透が行なわれないため、吸水速度の改良にはつながらなかった（発明が解決しようとする問題点）

本発明者らは水の均一な浸透を促進し、著しく高い吸水速度を有する吸水性樹脂を得ることを目的に鋭意研究を重ねた結果、重合体粒子の表面

# 特開昭61-46241(2)

13. 吸収性物品が使い捨ておむつ、生理用ナプキン、創傷包帯、失禁用パッド、各型紙および繊維製品用吸水性向上剤または吸汗性付与剤である特許請求の範囲第12項記載の吸水保水剤。

14. 吸水保水剤が農林、園芸用保水剤、建築用吸水材、土木および諸工業用脱水剤、重金属吸着剤、汚泥凝固剤または薬剤、香料のコントロール・リリース化剤である特許請求の範囲第11項記載の吸水保水剤。

## 8. 発明の詳細な説明

### （産業上の利用分野）

本発明は吸水性樹脂、その製法および吸水、保水剤に関する。

### （従来の技術）

近年、生理用品、紙おむつなどに架橋ポリエチレンオキシド、架橋ポバール、デンプン－ポリアクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物、自己架橋型ポリアクリル酸金属塩など比較的高い吸水能力を有する吸水材料が出現し始めた。

に少量の水分または架橋剤を含む少量の水分を与えた後、加熱乾燥することにより、重合体粒子の表面の性質を大巾に改良できることを見出し、本発明に到達した。

### （問題を解決するための手段）

本発明は親水性および／または水溶性単量体からの水不溶性、親水性重合体粒子が水で処理されてなる改質された水不溶性吸水性樹脂（第一発明）親水性および／または水溶性単量体からの水不溶性、親水性重合体粒子に対し0.1ないし100重量部の水を該粒子表面に与えた後または同時に、加熱処理することを特徴とする改質された水不溶性吸水性樹脂の製造法（第二発明）および親水性および／または水溶性単量体からの水不溶性、親水性重合体粒子が水で処理されてなる水不溶性吸水性樹脂を含有してなる吸水、保水剤（第三発明）である。

本発明において使用される水としては水道水、工業用水、地下水、イオン交換水、純水などがあげられる。好ましくは水道水である。

水には架橋剤を含有させることもでき、この架橋剤としては(1)イオン架橋を形成しうる化合物たとえば多価金属塩(多価金属としてはMg, Ca, Ba, Znなどの二価金属およびAl, Feなどの三価金属；塩としてはハロゲン化物、硫酸塩、硝酸塩など；具体的な化合物としては硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、塩化第2鉄、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硝酸鉄、硝酸カルシウム、硝酸アルミニウムなど)；(2)水酸基、カルボキシル基などの官能基を架橋しうる有機化合物たとえばハロエポキシアルカン(エピクロロヒドリン、 $\alpha$ -メチルエピクロロヒドリンなど)；(3)ポリエポキシ化合物(エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリン-1,8-ジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ビスフェノールA-エピクロロヒドリン型エポキシ樹脂など)およびアルデヒド類(ホルマリンなどのモノアルデヒド、グリオキザール、テオジアセト

特開昭52-14689号、特開昭52-27455号記載の架橋されたビニルエステル-不飽和カルボン酸共重合体ケン化物、架橋ポリエチレンオキシドなど；(4)と(5)と(6)とを必須成分として重合させ必要により加水分解を行なうことにより得られる重合体たとえば特公昭58-46199号、特公昭58-46200号および特公昭55-4462号記載の架橋されたデンプン-アクリルアミドグラフト共重合体、架橋されたデンプン-アクリル酸グラフト共重合体およびその塩などがあげられる。これらの親水性架橋重合体は二種以上併用してもよい。

重合体粒子の粒度は通常5~5000 $\mu$ 以下、好ましくは50~500 $\mu$ である。

重合体粒子は60ml/g以上の吸水力を有するものである。

重合体粒子に対する水の量は通常0.1ないし100重量％、好ましくは1~10％である。水の量が0.1％未満では重合体粒子の表面の改質が不十分であり、100％を越えると重合体粒子の表面の密度が高くなり過ぎ、かえって吸収速度が低下す

特開昭61-46241(3)  
アルデヒドなどのジアルデヒドなど)があげられる。

これらのうち好ましいものは多価金属塩およびハロエポキシアルカンであり、とくに好ましいものはカルシウム塩、アルミニウム塩およびエチレングリコールジグリシジルエーテルである。

架橋剤は水溶性のものが使用できるが水不溶性のものは水に分散または乳化させて用いることができる。

本発明で使用される親水性および/または水溶性単量体からの水不溶性、親水性重合体としては(親水性および/または水溶性単量体)および/または(加水分解により親水性および/または水溶性となる単量体)(A)と多糖類(B)との重合体たとえばデンプン-アクリロニトリルグラフト共重合体の加水分解物、セルロース-アクリル酸グラフト共重合体およびその塩など；(A)と架橋剤(C)との重合体たとえばジビニル化合物(メチレンビスアクリルアミドなど)で架橋されたポリアクリルアミドおよびその部分加水分解物、架橋ポバール、

る。

架橋剤の使用量は、親水性架橋重合体に対して通常0~10重量％、好ましくは0.1~5重量％である。架橋剤が10重量％より大きいと吸水速度の改良はできるものの吸水能力の低下がいちちしくなり、吸水性樹脂として実用上使用し難い。

水または架橋剤を含む水(以下断わらない限り水で代表させる)を重合体粒子表面に与える方法としては(1)水中に水不溶性、親水性重合体粒子を分散させ攪拌下接触処理を行なう方法、(2)水中に水不溶性親水性重合体粒子を分散させた後、必要により架橋剤を加え攪拌下接触処理させる方法、および(3)水を水不溶性、親水性重合体粒子に散布し接触処理を行なう方法があげられる。

加熱処理は水を表面に与えた後又は同時に行う。

加熱温度は通常50~180℃、好ましくは80~150℃、時間は1~120分、好ましくは2~30分である。

乾燥後は粉碎してもよく、粉碎した後、水に分散し保水させてもよく、また、かさ高の製品を得

るためには粉砕後さらに水とアルコールとの混合溶媒で洗浄したのち乾燥粉砕してもよい。

本発明の改質された吸水性樹脂には増量剤、顔料、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防カビ剤、殺菌剤、殺虫剤、除草剤、肥料、香料、消臭剤などを含有させて用いてもよい。

本発明の水不溶性吸水性樹脂は吸水・保水剤として使用できる。この吸水、保水剤としては下記があげられる。

(I) 吸収性物品用吸水、保水剤

使い捨ておむつ、生理用ナプキン、創傷包帯、失禁用パットなど各種紙および繊維製品用吸水性向上剤、吸汗性付与剤など

(II) 農林・園芸用保水材

土壌保水性向上剤、農薬・肥料用効力持続剤、水苔代替品、植物移植用保水材、植物育成用ポット用保水材など

(III) 建築用吸水材

壁材、天井材等の内装建材用結露防止剤など

(IV) その他

実施例 1～4 において、水の中に架橋剤（エチレングリコールジグリシジルエーテル）0.1%を溶解させ、これをそれぞれ噴霧したほかは、同様の操作を行なつて吸水性樹脂（E）、（F）、（G）、（H）を得た。

実施例 5

実施例 1～8 において得られた吸水性樹脂の 0.9%食塩水の吸収量および吸収速度を測定し、その結果を表 1 に示した。なお吸収量の測定法は、200 メッシュのナイロン製ネットを袋状にし、これに樹脂 1g を封入して、30 分間 0.9%食塩水に浸漬した後、取り出して増加重量を測定した。吸収速度については、同様の測定法で 2 分後の吸収量を測定し、この値を吸収速度とした。

比較例 1～3

比較例 1 としてサンウエット IM-1000 無処理品、比較例 2 および 3 として実施例 8 および 7 において水を噴霧した後、40℃で 24 時間真空乾燥して吸水性樹脂（J）、（K）を得た。

特開昭61-46241(4)

土木および諸工業用脱水剤（メタノール、エタノール、ベンジン、石油エーテル、ガソリン、植物油、重油などの液状物の脱水剤など）、重金屬吸着剤、汚泥凝固剤、各種薬剤、香料等のコントロール・リリース化剤。

〔実施例〕

以下、実施例により本発明をさらに説明するが本発明はこれに限定されるものではない。

実施例 1～4

風風の吹き込み口およびその排気口を備え、かつ水のスプレーノズルを備えた装置（例えば、ヤマト科学株式会社製噴霧乾燥装置 GA-21）のチャンバー（1.8ℓ）内に、水不溶性、親水性重合体粒子（三洋化成工業社製サンウエット IM-1000）10g を入れ、風量 0.2m<sup>3</sup>/min、風温 40℃の風風を吹き込みながら、重合体粒子に水をそれぞれ 0.1%、1%、5%、10%噴霧し、その後風風温度を 150℃に変えて 10 分間加熱・乾燥し、吸水性樹脂（A）、（B）、（C）、（D）を得た。

実施例 5～8

表 1

	水分量 (wt%)	架橋剤量	吸収量 (g/g)	吸収速度 (g/g)
実施例 1	0.1	—	64	26
2	1.0	—	67	38
3	5.0	—	74	49
4	10.0	—	68	51
5	0.1	0.1	68	38
6	1.0	0.1	69	49
7	5.0	0.1	75	53
8	10.0	0.1	71	56
比較例 1	—	—	52	12
2	5.0	—	52	18
3	5.0	0.1	53	12

特開昭61-46241(5)

**〔発明の効果〕**

本発明の吸水性樹脂およびこれを含有する吸水、保水剤は水への均一な浸透を促進し著しく高い吸水速度を有する吸水性樹脂である。

その他、湿度に対する安定性、すなわち本発明の吸水性樹脂を高湿度下に放置しても、樹脂の粒子同志がブロッキング現象を起しにくいという特長がある。

特許出願人 三洋化成工業株式会社

